

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79831

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/195

C 0 4 B 35/16

A

B 0 1 J 21/16

B 0 1 J 21/16

A

35/04

3 0 1

35/04

3 0 1 N

3 0 1 P

3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-249920

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号

(72) 発明者 浜中 俊行

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 小谷 亘

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 薄壁コーージェライト質ハニカム構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄壁化及び高セル密度化することができ、押出成形時における成形性（特に、流動性および保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）、及び触媒担持特性の向上に寄与できるコーージェライト質ハニカム構造体の製造方法の提供。

【解決手段】 コージェライト化原料に成形助剤を添加混練して原料バッチとした後、この原料バッチを押出成形により成形、乾燥し、次いで焼成することにより、結晶相の主成分がコーージェライトであるハニカム構造体を製造する方法である。コーージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリンおよび水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有する偏平かつ板状のコーージェライト化生原料を65重量%以上含有し、且つコーージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが7～18m<sup>2</sup>/g、カオリンが14～22m<sup>2</sup>/g、水酸化アルミニウムが6～18m<sup>2</sup>/gである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライト化原料に成形助剤を添加混練して原料バッチとした後、この原料バッチを押出成形により成形、乾燥し、次いで焼成することにより、結晶相の主成分がコージェライトであるハニカム構造体を製造する方法において、コージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリンおよび水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有する偏平かつ板状のコージェライト化生原料を65重量%以上含有し、且つ該コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが $7 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ 、カオリンが $14 \sim 22 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水酸化アルミニウムが $6 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 ハニカム構造体の平均壁厚が、 $110 \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 ハニカム構造体の流路方向の $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 間における熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であるとともに、気孔率が $24 \sim 38\%$ 、アイソスタティック強度が $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上である請求項1記載の薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 該コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが $10 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ 、カオリンが $16 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水酸化アルミニウムが $10 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 コージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリンおよび水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有する偏平かつ板状のコージェライト化生原料を70重量%以上含有する請求項1記載の薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 ハニカム構造体の気孔率が $30 \sim 38\%$ である請求項3記載の薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度の薄壁コージェライト質ハニカム構造体を押出成形して製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コージェライト質ハニカム構造体は、自動車及び産業用の排ガス浄化触媒担体、フィルター、熱交換体等として利用されている。近年、特に自動車用排ガス装置に用いるハニカム触媒担体では、触媒担体の容積の縮小即ち触媒性能の向上、ライトオフ性能の向上、燃費性能改良およびエンジンの出力向上のための低圧力損失化、ケーシングへのキャンニングのコストダウンのための強度向上、更に触媒活性を高めるためにエンジン近傍に設置する必要性があるため、耐熱衝撃性の向上と強度の向上が強く望まれていた。

【0003】 このため、触媒性能向上のためのハニカム構造体のリブの薄壁化、高セル密度化及び低圧力損失化のためのセル密度を維持したままでのハニカム構造体のリブの薄壁化が、従来より検討されてきたが、多孔性のコージェライト質ハニカム構造体の薄壁化による強度の低下と、押出成形時の口金スリット幅の減少により使用原料（特に、マグネシア源原料）を微粒化する必要があるため、大幅な熱膨張率の上昇を伴う問題があった。

【0004】 また、コージェライトセラミックスの緻密化は難しく、特に室温から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下を示すような低膨張性を示すコージェライト素地では、カルシア、アルカリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるため、ガラス相が非常に少なくなり、多孔質体となる。

【0005】 特に、自動車排ガス浄化用触媒担体として近年使用されているコージェライト質ハニカム構造体は、室温から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを必要とするため、不純物の少ない厳選されたタルク、カオリン、アルミナ等の原料を使用しても、気孔率はせいぜい $20 \sim 45\%$ の範囲のものに過ぎず、特に気孔率 $30\%$ 以下のハニカム構造体では、不純物量の増加、原料の微粒化が必要であり、室温から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のものは得られなかった。

【0006】 更に、比較的低気孔率のコージェライト質ハニカム構造体においては、乾燥及び焼成工程での収縮が大きいと、亀裂が発生しやすく、歩留り良く大きな寸法のハニカム構造体を製造することは困難であった。

【0007】 これらを解消するために、特公平4-70053号公報では、コージェライト質セラミックスの気孔率を $30\%$ 以下に緻密化し、セラミック自体を高強度にする方法が開示されている。これは、押出成形時に生じるハニカムセルの変形によって、ハニカム構造体の外壁及び外周方向からの圧縮荷重であるアイソスタティック強度の低下を防止するために、コージェライトセラミックスの気孔率を $30\%$ 以下にすることにより、セラミック自体を緻密化し、高強度化したものである。

【0008】 しかしながら、上記の方法では、コージェライトセラミックスの気孔率が $30\%$ 以下であるため、コージェライト質ハニカム構造体の触媒担持特性の向上が望めないとともに、コージェライト質ハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化についても十分であるとはいえなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は上記した従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、コージェライト質ハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化することができるとともに、押

出成形時における成形性（特に、流動性および保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）、及び触媒担持性の向上に寄与することができるコージェライト質ハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、コージェライト化原料に成形助剤を添加混練して原料バッチとした後、この原料バッチを押出成形により成形、乾燥し、次いで焼成することにより、結晶相の主成分がコージェライトであるハニカム構造体を製造する方法において、コージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有する扁平かつ板状のコージェライト化生原料を65重量%以上含有し、且つ該コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが7~18m<sup>2</sup>/g、カオリンが14~22m<sup>2</sup>/g、水酸化アルミニウムが6~18m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0011】 本発明においては、得られるハニカム構造体の平均壁厚が110μm以下であり、また、本発明で得られるコージェライト質ハニカム構造体の流路方向の40~800℃間における熱膨張係数が0.8×10<sup>-6</sup>/℃以下であるとともに、気孔率が24~38%、アイソスタティック強度が10kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0012】 なお、コージェライト化生原料のBET比表面積は、タルクが10~18m<sup>2</sup>/g、カオリンが16~20m<sup>2</sup>/g、水酸化アルミニウムが10~18m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】 本発明のコージェライト質ハニカム構造体の製造方法は、押出成形用のコージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有する扁平かつ板状のコージェライト化生原料を65重量%以上含有することにその特徴を有する。これにより、押出成形時における押出圧力が低くても良好な押出坯土の流動性及び押出成形後の保形性を向上することができる。

【0014】 上記のように、本発明のコージェライト質ハニカム構造体の製造方法では、コージェライト化生原料としてタルク、カオリン、水酸化アルミニウムの3種の生原料を同時に使用するとともに、粒子表面の相互作用、特に扁平表面の表面エネルギーを強化するために、コージェライト化生原料の形状が扁平かつ板状であることが重要である。また、コージェライト化原料バッチ中のコージェライト化生原料の含有量が65重量%以上、特に70重量%以上であることが、押出成形時の押出圧力の上昇を防止し、押出成形後の保形性を向上させるために好ましい。更に、仮焼タルク、仮焼カオリン、アルミナの増量は、坯土の流動性を著しく劣化させる原

因となるため、必要最小限にすることが好ましい。

【0015】 しかしながら、コージェライト化生原料は、セル変形の無い薄壁ハニカム構造体を押出成形するには好適であるが、コージェライト質セラミックハニカム構造体の焼成クラックの発生の原因となる。

【0016】 このため、本発明のコージェライト質ハニカム構造体の製造方法では、コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが7~18m<sup>2</sup>/g、より好ましくは10~18m<sup>2</sup>/g、カオリンが14~22m<sup>2</sup>/g、より好ましくは16~22m<sup>2</sup>/g、水酸化アルミニウムが6~18m<sup>2</sup>/g、より好ましくは10~18m<sup>2</sup>/gになるように規定している。これは、コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが7m<sup>2</sup>/g未満、カオリンが14m<sup>2</sup>/g未満、水酸化アルミニウムが6m<sup>2</sup>/g未満では、押出成形時の流動性が悪く、原料粒子間の相互作用が小さいため、押出成形後の保形性が悪く、セル変形を生じて十分なアイソスタティック強度（10kg/cm<sup>2</sup>以上）を得ることができないからである。一般に、微粒であってもBET比表面積の小さい原料粒子のアスペクト比は小さく、扁平度に劣るため、流動性が悪く、且つハニカムネットワーク形成能力に劣る。一方、コージェライト化生原料のBET比表面積がそれぞれ、タルクが18m<sup>2</sup>/g、カオリンが22m<sup>2</sup>/g、水酸化アルミニウムが18m<sup>2</sup>/gを超過する場合は、焼成収縮が大きくなるため、焼成過程でのクラック防止が困難となる。

【0017】 尚、本発明のコージェライト化生原料として用いたタルクは、結晶子（単結晶）の小さいマイクロタルクであることが好ましい。また、カオリンは、ラミネート層が人工的又は天然条件下で剥離、薄層化したデラミネーションカオリンが好ましいが、押出成形時に板状となるハロイサイト等の管状のカオリンであってもよい。更に、水酸化アルミニウムは、パイヤー法にて、結晶析出後、薄層化のため、粉碎処理された高BET比表面積であるものが好ましい。

【0018】 ここで、BET比表面積とは、Brunauer, Emmett及びTellerの気体吸着理論（BET等温式）より求めた固体の単位質量当りの表面積をいい、多分子層の面積を計算して表面積を決定する方法である。

【0019】 また、本発明により得られるコージェライト質ハニカム構造体の40~800℃間の熱膨張係数が、流路方向において0.8×10<sup>-6</sup>/℃以下であることが好ましい。これは、熱膨張係数〔CTE〕（ハニカム焼成体の流路方向）が0.8×10<sup>-6</sup>/℃を超えると、直径100mm程度の円筒形状のハニカム構造体で耐熱衝撃性〔Esp〕が700℃を下回り、自動車用排ガス触媒担体の使用に耐えられないからである。

【0020】 次に、本発明のコージェライト質ハニカム構造体の製造方法を詳細に説明する。コージェライト質ハニカム構造体のコージェライト化原料バッチは、主

成分の化学組成が、 $\text{SiO}_2$ : 42~56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 30~45重量%、 $\text{MgO}$ : 12~16重量%になるように、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなるコーゼライト化生原料を65重量%以上、残部を仮焼カオリン、アルミナ、シリカ、仮焼タルク等で調合したものである。このコーゼライト化原料バッチに、水、メチルセルロース等の有機結合剤及び可塑剤を加え、混合・混練後、押出成形を用いてハニカム成形体を成形する。次に、ハニカム成形体を乾燥させ、1350~1440℃の温度で焼成することにより、コーゼライト質ハニカム構造体を得ることができる。

【0021】 このとき、水酸化アルミニウム、カオリンの結晶水脱水温度領域での昇温速度は、コーゼライト質ハニカム構造体のクラック発生を防止するために、50℃/Hr以下に抑制することが好ましく、焼成前に脱バインダー処理を行っても有効である。

【0022】 以上のとおり、本発明のコーゼライト質ハニカム構造体の製造方法は、押出成形時の流動性に優れ、且つ押出成形後の自重変形に対する保形性も兼ね備えた高BET比表面積のコーゼライト化生原料を見出したことに起因してなされたものであり、壁厚40~110 $\mu\text{m}$ の薄壁ハニカム構造体を製造するにあたり、成形後のセル変形及び焼成後の熱膨張係数が極めて小さく、気孔率が24~38%におけるアイソスタティック強度を10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上にする事ができるとともに、気孔率が30%以上の場合、触媒担持特性も向上させることができる。

【0023】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。尚、各例によって得られたコーゼライト化原料、ハニカム成形体及びハニカム焼成体は、以下に示す方法により性能を評価した。

【0024】 (粒度の測定方法) マイクロメリティック社製セディグラフ (X線沈降法) で測定した。

【0025】 (BET比表面積の測定方法) マイクロメ

リティック社製フローソープII2300で測定した ( $\text{He}$  [30%] /  $\text{N}_2$  [70%] ガスを吸着ガスとして使用した)。

【0026】 (化学分析値の測定方法) 蛍光X線分析で測定した。

【0027】 (気孔率の測定方法) 水銀圧入法 of 全細孔容積から気孔率を換算した (このとき、コーゼライト真比重を2.52とした)。

【0028】 (耐熱衝撃性の測定方法) 電気炉に室温のハニカム構造体 (ハニカム焼成体) を投入し、30分保持後、再度室温に取り出した時、破壊があるかどうかを打音判定により測定した (600℃から50℃ステップアップ、安全温度 [℃] を表示)。

【0029】 (アイソスタティック強度の測定方法) フレキシブルチューブ内にハニカム構造体 (ハニカム焼成体) を挿入し、水圧による均等圧を掛け、部分破壊を生じた圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) を測定した (10個の試料の平均値)。アイソスタティック強度は、金属ケーシングへのハニカム触媒の把持、実走行時の振動などの耐久性の評価尺度となるものである。

【0030】 (実施例1~17、比較例1~7) コーゼライト化原料として表1に示す粒度、BET比表面積、化学分析値の原料を用いて、表2~3に示す割合に従ってそれぞれ調合し、原料100重量%に対してメチルセルロース4重量%と添加水を加え、混練し、押出成形可能な坯土とした。また、ここでの使用原料は、全て44 $\mu\text{m}$ 篩を通過したものを用いた。なお、図1はタルクAの粒子構造を示すSEM写真、図2はタルクBの粒子構造を示すSEM写真、図3はカオリンAの粒子構造を示すSEM写真、図4はカオリンBの粒子構造を示すSEM写真、図5は水酸化アルミニウムAの粒子構造を示すSEM写真、図6は水酸化アルミニウムBの粒子構造を示すSEM写真である。

【0031】

【表1】

原料名	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	化学分析値 (%)						
			lg. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
タルク A	2.9	6.8	5.7	61.7	0.4	30.9	—	1.2	0.2
タルク B	3.1	12.5	5.4	61.2	0.6	30.9	—	0.9	0.2
タルク C	6.5	7.0	5.2	61.7	0.4	30.7	—	1.3	0.2
タルク D	1.3	17.8	5.3	61.6	0.7	31.6	—	0.7	0.1
タルク E	3.3	10.0	5.7	61.0	0.7	31.1	—	1.0	0.2
カオリン A	0.4	12.8	13.9	45.6	38.7	—	0.8	0.3	0.2
カオリン B	0.4	19.6	13.6	46.3	38.0	0.2	0.8	0.6	0.2
カオリン C	0.5	14.0	14.0	45.6	39.0	—	1.0	0.4	0.1
カオリン D	0.4	22.0	13.5	45.5	38.5	—	1.3	0.5	0.1
カオリン E	0.5	16.2	13.8	45.7	38.9	—	0.7	0.3	0.1
仮焼タルク	3.3	8.5	0.1	64.6	0.7	33.0	—	1.2	0.2
仮焼カオリン	1.4	9.3	0.1	52.5	44.6	—	1.5	0.3	0.2
アルミナ	4.5	0.9	0.1	—	99.5	—	—	—	0.3
シリカ	3.8	3.5	—	99.5	0.4	—	—	—	—
水酸化アルミニウム A	1.0	4.8	33.7	—	64.9	—	—	—	0.3
水酸化アルミニウム B	0.9	15.8	34.3	—	65.0	—	—	—	0.3
水酸化アルミニウム C	0.6	10.3	33.8	—	65.6	—	—	—	0.4
水酸化アルミニウム D	0.6	18.0	34.0	—	65.6	—	—	—	0.3
水酸化アルミニウム E	1.0	6.2	33.7	—	64.9	—	—	—	0.3

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

	調合割合 (重量%)							タルク+ カオリン+ 水酸化アルミニウム の合計 (重量%)
	タルク (BET)	カオリン (BET)	水酸化 アルミニウム (BET)	仮焼 タルク	仮焼 カオリン	タルミナ	シリカ	
実施例 1	38.0 (12.5)	20.0 (16.2)	22.0 (15.8)	—	15.0	—	5.0	80.0
実施例 2	38.0 (12.5)	10.0 (16.2)	22.0 (15.8)	—	25.0	—	5.0	70.0
実施例 3	39.0 (12.5)	10.0 (16.2)	16.0 (15.8)	—	25.0	5.0	5.0	65.0
実施例 4	39.0 (7.0)	19.0 (16.2)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 5	39.0 (10.0)	19.0 (16.2)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 6	39.0 (17.8)	19.0 (16.2)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 7	39.0 (12.5)	19.0 (14.0)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 8	39.0 (12.5)	19.0 (16.2)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 9	39.0 (12.5)	19.0 (19.6)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 10	39.0 (12.5)	19.0 (22.0)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 11	38.0 (12.5)	10.0 (19.6)	22.0 (6.2)	—	25.0	—	5.0	70.0
実施例 12	38.0 (12.5)	10.0 (19.6)	22.0 (10.3)	—	25.0	—	5.0	70.0
実施例 13	38.0 (12.5)	10.0 (19.6)	22.0 (18.0)	—	25.0	—	5.0	70.0
実施例 14	39.0 (12.5)	22.0 (19.6)	18.0 (15.8)	—	—	11.0	10.0	79.0
実施例 15	39.0 (12.5)	22.0 (16.2)	18.0 (10.3)	—	—	11.0	10.0	79.0
実施例 16	39.0 (12.5)	19.0 (19.6)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
実施例 17	39.0 (12.5)	19.0 (19.6)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0

	調合割合 (重量%)							タルク + カオリン + 水酸化アルミニウム の合計 (重量%)
	タルク (BET)	カオリン (BET)	水酸化 アルミニウム (BET)	仮焼 タルク	仮焼 カオリン	アルミナ	シリカ	
比較例 1	39.0 (12.5)	10.0 (16.2)	11.0 (15.8)	—	25.0	10.0	5.0	60.0
比較例 2	39.0 (6.8)	19.0 (16.2)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
比較例 3	39.0 (12.5)	19.0 (12.8)	12.0 (15.8)	—	25.0	5.0	—	70.0
比較例 4	38.0 (12.5)	10.0 (19.6)	22.0 (4.8)	—	25.0	—	5.0	70.0
比較例 5	19.5 (12.5)	21.0 (19.6)	17.0 (15.8)	19.5	19.0	4.0	—	57.5
比較例 6	39.0 (12.5)	—	28.0 (15.8)	—	20.0	3.0	10.0	67.0
比較例 7	39.0 (12.5)	27.5 (19.6)	—	—	18.5	15.0	—	66.5

【0034】 次に、それぞれのコーゼライト化原料バッチである坯土を公知の押出成形法にて、壁厚：76  $\mu\text{m}$ 、セル数：62個/ $\text{cm}^2$ の四角セル形状を有する直径：103mm、高さ：120mmの円筒形ハニカム構造体（ハニカム成形体）を成形後、乾燥させ、表4～5に示す焼成条件でそれぞれ焼成した（実施例1～17、比較例1～7）。得られたハニカム焼成体（ハニカム構造体）の40～800℃における熱膨張係数（ハニ

カム構造体の流路方向）、気孔率、耐熱衝撃性及びアイソスタティック強度の測定結果を表4～5に示す。なお、図7は実施例12のハニカム構造体の端面構造であるセラミック材料の組織を示す写真で、図8は比較例1のハニカム構造体の端面構造であるセラミック材料の組織を示す写真である。

【0035】

【表4】

	焼 成 条 件			ハニカム焼成体特性			
	昇温速度 (℃/H) 1100~ 1350℃間 平均	最高温度 (℃)	保持時間 (H)	熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /℃) [40-800℃]	気孔率 (%)	耐熱 衝撃性 (℃)	74757117 強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	60	1420	4	0.5	31	850	52
実施例 2	60	1420	4	0.5	33	850	43
実施例 3	60	1420	4	0.6	30	800	11
実施例 4	50	1420	4	0.5	31	850	12
実施例 5	50	1420	4	0.6	30	800	20
実施例 6	50	1420	4	0.7	30	750	48
実施例 7	60	1415	6	0.7	32	750	13
実施例 8	60	1415	6	0.6	30	800	57
実施例 9	60	1415	6	0.5	26	850	65
実施例 10	60	1415	6	0.4	24	900	35
実施例 11	60	1420	5	0.5	32	850	19
実施例 12	60	1420	5	0.5	30	850	46
実施例 13	60	1420	5	0.3	28	950	66
実施例 14	60	1425	4	0.5	36	850	71
実施例 15	80	1400	6	0.8	38	700	12
実施例 16	60	1390	4	0.9	32	650	37
実施例 17	80	1420	4	0.5	30	850	65



	焼 成 条 件			ハニカム焼成体特性			
	昇温速度 (℃/H) 1100～ 1350℃間 平均	最高温度 (℃)	保持時間 (H)	熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /℃) [40-800℃]	気孔率 (%)	耐熱 衝撃性 (℃)	アイソスタティック 強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
比較例 1	60	1420	4	0.7	29	750	8
比較例 2	50	1420	4	0.5	31	800	8
比較例 3	60	1415	6	0.8	33	700	7
比較例 4	60	1420	5	0.6	34	800	8
比較例 5	60	1425	4	0.9	40	650	評価不能※
比較例 6	60	1425	4	0.7	35	750	評価不能※
比較例 7	60	1425	4	0.6	33	800	5

※評価不能：連続的なハニカム構造体外壁が得ることができなかった。  
(5 kg/cm<sup>2</sup>以下と推定される。)

【0037】（評価）以上の実施例 1～17、比較例 1～7 の結果から明らかなように、原料バッチ中のタルク、カオリン、および水酸化アルミニウムよりなるコーゼライト化生原料の含有割合が 65 重量%以上で、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムそれぞれの BET 比表面積が本発明の特定範囲内の場合には、その範囲外の場合に比して、熱膨張係数、気孔率が所定のものとなり、しかも耐熱衝撃性及びアイソスタティック強度に優れることがわかる。

【0038】（実施例 18～21、比較例 8～9）実施例 12 及び比較例 1 で用いたコーゼライト化原料バッチの坯土を公知の押出成形法にて、表 6 に示すセル構造を有する直径：103mm、高さ：120mm の円筒形ハニカム構造体（ハニカム成形体）を成形後、乾燥さ

せ、表 6 に示す焼成条件で焼成した（実施例 18～21、比較例 8～9）。次に、得られたハニカム焼成体（ハニカム構造体）のアイソスタティック強度の測定結果を表 6 に示す。表 6 の結果から、同じ壁厚、セル密度のハニカム構造体を作製しても、本発明のように、原料バッチ中のタルク、カオリン、および水酸化アルミニウムよりなるコーゼライト化生原料の含有割合が 65 重量%以上の場合と、65 重量%未満の場合とでは、アイソスタティック強度が極端に相違し、本発明の範囲外（65 重量%未満）では、アイソスタティック強度が実使用で問題となる 10 kg/cm<sup>2</sup> 未満となることがわかる。

【0039】

【表 6】

	壁厚 (μm)	セル密度 (セル/cm <sup>2</sup> )	アイソスタティック強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	使用コーゼライト 原料バッチ	焼成条件
実施例 18	102	62	79	実施例 12	昇温速度：60℃/H※ 最高温度：1420℃ 保持時間：5H
実施例 19	76	93	85		
実施例 20	44	140	71		
実施例 21	40	185	88		
比較例 8	102	62	9	比較例 1	昇温速度：60℃/H※ 最高温度：1420℃ 保持時間：4H
比較例 9	44	140	7		

※昇温速度：1100～1350℃間の平均値

【0040】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のコーゼライト質ハニカム構造体の製造方法によれば、コーゼライト質ハニカム構造体をより薄壁化及び高セル密度

化することができるとともに、押出成形時における成形性（特に、流動性および保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）及び触媒担持特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

17

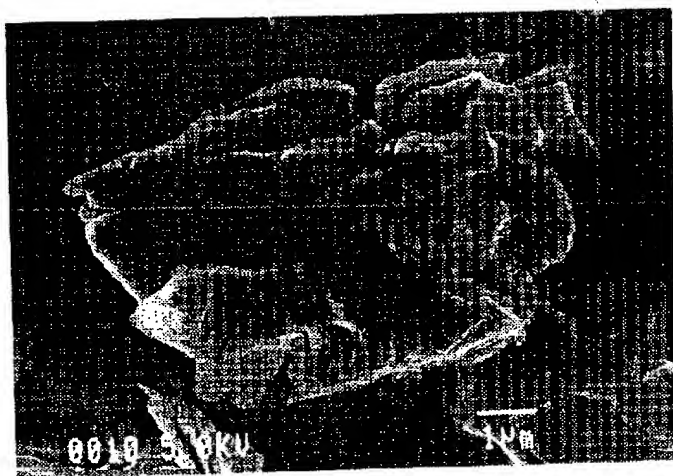
- 【図 1】 タルク A の粒子構造を示す SEM 写真である。
- 【図 2】 タルク B の粒子構造を示す SEM 写真である。
- 【図 3】 カオリン A の粒子構造を示す SEM 写真である。
- 【図 4】 カオリン B の粒子構造を示す SEM 写真である。

18

- 【図 5】 水酸化アルミニウム A の粒子構造を示す SEM 写真である。
- 【図 6】 水酸化アルミニウム B の粒子構造を示す SEM 写真である。
- 【図 7】 実施例 12 のハニカム構造体の端面構造であるセラミック材料の組織を示す写真である。
- 【図 8】 比較例 1 のハニカム構造体の端面構造であるセラミック材料の組織を示す写真である。

【図 1】

図面代用写真



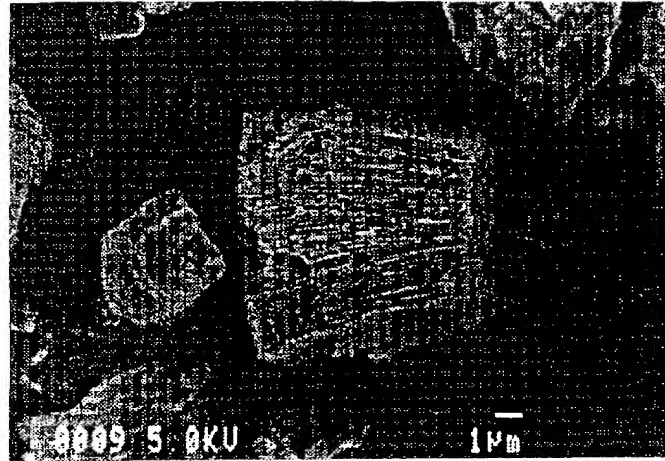
【図 2】

図面代用写真



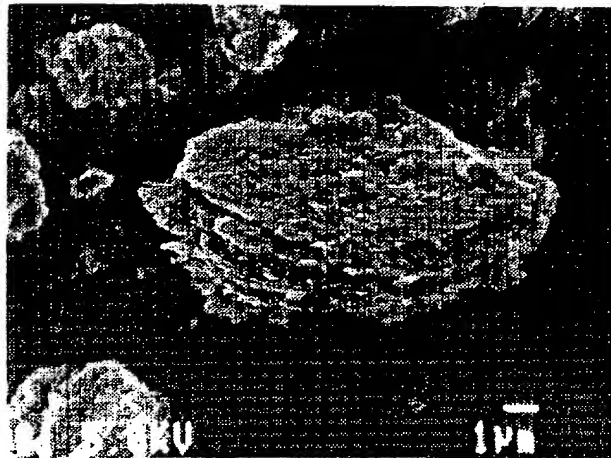
【図 3】

図面代用写真



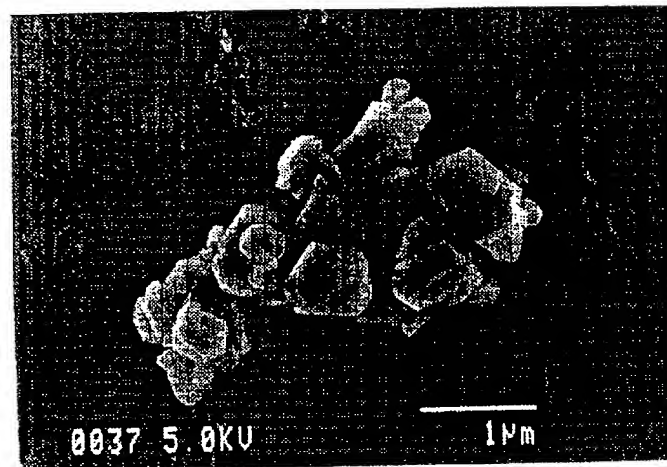
【図 4】

図面代用写真



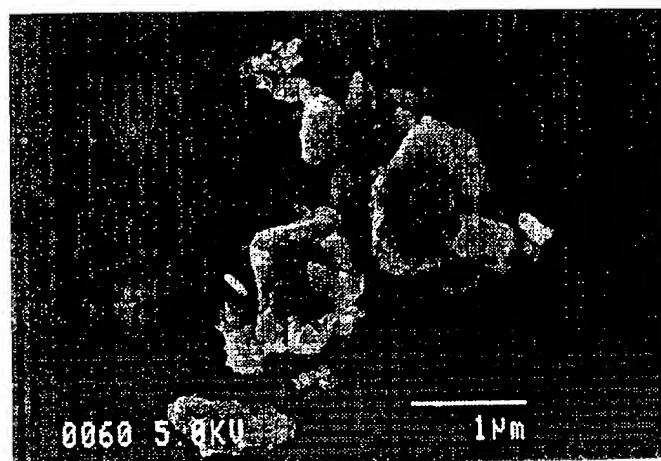
【図 5】

図面代用写真



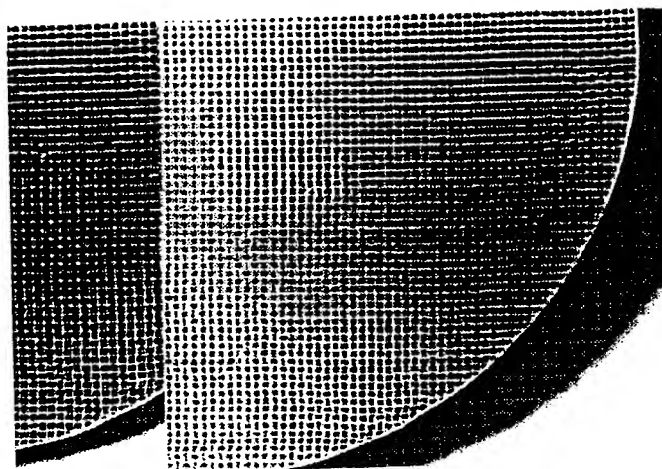
【図 6】

図面代用写真



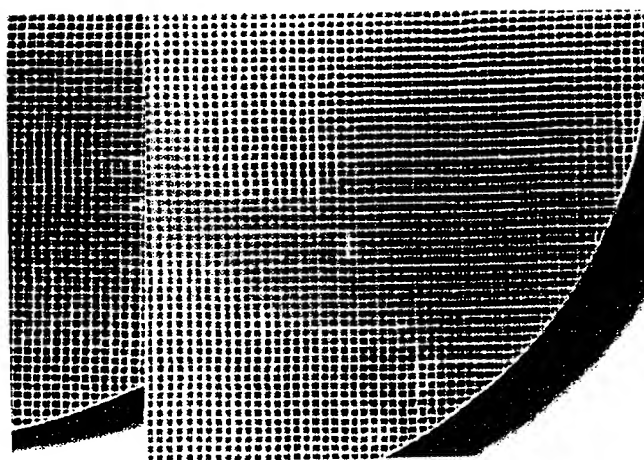
【図 7】

図面代用写真



【図 8】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 38/00

F 0 1 N 3/28

識別記号

3 0 4

3 0 1

F I

C 0 4 B 38/00

F 0 1 N 3/28

3 0 4 B

3 0 1 Z